

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63042181
PUBLICATION DATE : 23-02-88

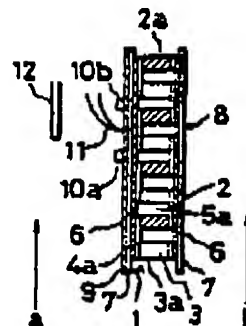
APPLICATION DATE : 07-08-86
APPLICATION NUMBER : 61185803

APPLICANT : BABCOCK HITACHI KK;

INVENTOR : KATSUTA YASUTSUNE;

INT.CL : H01L 35/32

TITLE : THERMOELECTRIC GENERATOR



ABSTRACT : **PURPOSE:** To improve generating efficiency, by burning a combustible material on the surface of a catalyst layer, which is provided on the surface of a thermoelectric generating unit on the high temperature side, thereby increasing the temperature on the surface of the high temperature side without increasing the temperature of a fluid on the high temperature side.

CONSTITUTION: The surface of a ceramic heat conductor 7 on the high temperature side is coated with a surface increasing agent such as alumina. A catalyst layer 9 impregnated with palladium is provided thereon. Platinum electrodes 10a and 10b are provided on the surface of the catalyst layer 9 with an interval being provided. A high temperature fluid including a combustible material (e.g., hydrogen carbide) and oxygen flows on the high temperature side of the thermoelectric generator unit. A low temperature fluid such as water flows on the low temperature side. A thermocouple 11 is provided on the surface of the catalyst layer between the electrodes 10a and 10b. A thermocouple 12 is provided in the high temperature fluid at the same position as the thermocouple 11. Methane in high temperature gas is burned on the surface by the catalytic action of the palladium by providing the catalyst layer 9 on the high temperature side of the thermoelectric generator unit. Thus the surface temperature is increased, and generating efficiency can be enhanced.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(J.P.) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-42181

⑬ Int.Cl.⁴
H 01 L 35/32

⑭ 随別記号 ⑮ 庁内整理番号
7131-5F

⑯ 公開 昭和63年(1988)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑰ 発明の名称 熱発電装置

⑱ 特 願 昭61-185803

⑲ 出 願 昭61(1986)8月7日

⑳ 発 明 者 田 中 充 広 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内
㉑ 発 明 者 勝 田 康 常 広島県呉市宝町3番36号 バブコック日立株式会社呉研究所内
㉒ 出 願 人 バブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
㉓ 代 理 人 弁理士 川北 武長

明 細 書

1. 発明の名称

熱発電装置

2. 特許請求の範囲

(1) p型半導体素子およびn型半導体素子と、これらの一端をそれぞれ連絡する高温側金属板および低温側金属板と、これらの外側に設けられた絶縁層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高温側の熱伝導体上に燃焼触媒層を設けたことを特徴とする熱発電装置。

(2) p型半導体素子およびn型半導体素子と、これらの一端をそれぞれ連絡する高温側金属板および低温側金属板と、これらの外側に設けられた絶縁層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高温側の熱伝導体上に燃焼触媒層を設け、さらに燃焼触媒層表面に間隔を置いて電極を設け、燃焼触媒層の電気伝導度を測定し、これにより高温側および/または低温側の流体力条件をコントロールする制御手段を設けたことを特徴とする熱発電装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱発電装置に係り、特に触媒を用いて発電効率を高めた熱発電装置に関するものである。

(従来の技術)

従来、導体の一端を加熱し、他端を冷却すると両端の間に電圧が発生するというゼーベック効果を利用し、高温熱源より電力を得る熱発電モジュールが知られている。第4図は、この種の熱発電モジュールの一例を示すもので、熱発電モジュールは、p型半導体2と、n型半導体3と、これらを連絡する高温側金属板4と、p型半導体2を隣接するn型半導体3a(第5図)に連絡する低温側金属板5とから構成される。高温側金属板4を加熱し、低温側金属板5を冷却するとゼーベック効果により熱起電力が発生し、電力を取出すことができる。この第4図のような熱発電モジュールを、第5図に示すように低温側金属板5にn型半導体3b、高温側金属板4にp型半導体4a、以下、同様にして低温側金属板5aにn型半導体、

特開昭63-42181(2)

および高温側金属板にp型半導体といった層で結晶合わせ、さらに高温側および低温側金属板の外側にそれぞれ絶縁層6を被け、その上に熱伝導体7を被けて熱発電ユニット8が構成される。このような熱発電装置は、取扱いが便利であるとともに、モジュールの結び方により高電圧を取出すことも可能である。これらに使用される熱発電電子2、3はテルル、セレン等のカルコゲン化合物またはシリコン、ゲルマニウムより成っている。また、熱伝導体4、5、7は金属またはセラミックが用いられる。

このような熱発電装置の用途としては、工場等の産業廃熱を利用した発電による電力利用、温風暖房器、温水給湯器の廃熱を利用した、ファン、調湿器、表示素子の駆動電源への利用が挙げられる。また、加熱温度により発生電力を異なることを利用したセンサへの利用が考えられている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来の熱発電ユニットは上記のような構成で、形状が平板であることから以下の

ような欠点がある。すなわち、一般的にはこの熱発電ユニットには高温側および低温側にそれぞれ高温ガス、低温ガスを流して発電するが、平板形状のため熱伝導率は数 $\times 10^{-3}$ W/m \cdot Kでしかとれず、単位表面積あたりの発電量が小さい。単位表面積あたりの発電量を大きくするためには、第5図の熱伝導体7にフィンを取付けねばならない。また、このような熱発電ユニットで高温側より低温側に熱が移動する場合には、第6図のような温度分布になり、発電ユニットF表面温度は低くなり、発電効率は小さくなる。また、一般的に熱発電ユニットまたは素子の発電効率はユニットまたは素子を通過する熱量に対して与えられているが、実際には、高温側のガスが持ちこたれる熱量のほうが大きい場合があり、投入熱量に対する発電効率を上げるためには、高温側ガスの出口温度を下げねばならない。

本発明の目的は、高温側流体の温度を高めることなく、発電ユニットの表面温度を高くして、発電効率を高めることができる熱発電装置を提供す

ることにある。

(問題点を解決するための手段)

上記目的は、従来の熱発電ユニットの高温側の熱伝導体の上に、熱伝導層を形成し、投入可燃分をこの熱伝導層表面で燃焼させ、高温側熱伝導体側を流れる流体温度を相対的に低くすることによって達成される。

具体的には、本発明は、p型半導体素子およびn型半導体素子と、これらの一側をそれぞれ連絡する高温側金属板および低温側金属板と、これらの外側に被けられた絶縁層および熱伝導体とからなる熱発電装置において、高温側の熱伝導体の上に、アルミナ等の表面増加剤にパラジウム等の触媒成分を含浸させた触媒層、または熱伝導体表面にパラジウム等の触媒成分を塗着させた触媒層を被け、投入可燃分をこの触媒層表面で燃焼させるようにしたものである。

本発明においては、前記触媒層表面に開孔をおいて電極を被け、定電流を流して電気抵抗を測定し、この結果により、高温側および低温側の流体

の流量、温度をコントロールし、高温側の流体中の可燃分、酸素濃度を調整することにより、効率のかつ安全に前記目的を達成することができる。

(作用)

パラジウム等の触媒層を被けた熱発電ユニットの高温側に可燃分を投入して燃焼させると、触媒層の働きにより、触媒層表面で燃焼し、高温側熱伝導体のバルク温度を上げることなく、高温側の熱伝導体温度および熱伝導体の表面温度を高くすることができる。

また、触媒層の電気抵抗は触媒成分の活性状態により異なることを利用し、触媒層の2点間の電極に定電流を流し、電気抵抗を測ることにより、触媒の活性状態が最適状態になるように、可燃分の流量、入口温度、可燃分濃度および酸素濃度をコントロールできる。

次に本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例)

第1図は、本発明の一実施例を示す熱発電装置の断面図である。従来の熱発電装置のセラミック

特開明63-42181(3)

熱伝導体1の高温側表面にはアルミナ等の表面積増大剤をコーティングし、その上にパラジウムを含む触媒層9が設けられ、この触媒層9の表面に陶質を覆いて白金電極10a、10bが設けられている。この熱発電装置（以下、熱発電ユニットと称することがある）の高温側は可燃分（例えば炭化水素）と酸素を含む高温流体が流れ、低温側は水等の低温流体が流れる。電極10a、10b間の触媒層表面には熱電対11が設けられ、また熱電対11と同位置の高温流体中には熱電対12が設けられている。

以上の構成において、高温流体aとしてメタン3%を含む空気を700℃に加熱し、スペースペロシチ（空間速度） 3×10^4 h⁻¹で高温側に渡し、低温側には低温流体bとして常温の水を出口流量が40℃になるように流したところ、第2図のcのごとく、熱電対12で測定した両側側面温度は700℃、熱電対11で測定した触媒層温度は約650℃であった。これに対して低温流体を流さない場合dの触媒層温度は約1150

℃であった。熱発電ユニット8の高温側に触媒層9を設けない従来の熱発電ユニットモ上述のcと同一操作条件にすると、触媒層表面温度は図中のeに示すように350℃であった。このように、熱発電ユニットの高温側に触媒層9を設けることにより触媒層を設けない従来の熱発電ユニットに比べて表面温度を高くすることができる。これは高温ガス中のメタンが触媒層のパラジウムの触媒作用で表面で燃焼し、表面温度が上昇したためである。また発電量は高温側および低温側の熱伝導体の温度差にほぼ比例するから、本発明のcの条件では従来のeの条件より発電量は約1.8倍となることが分かる。なお、第2図のdで示すように表面温度が1150℃程度になると、バルク流れでも可燃分が燃焼する場合もあるが、本発明のcの条件のように表面温度がバルク流れの温度より低い場合、このような燃焼を防止することができる。また表面温度が高温流体より高くなっても低温流体により迅速に熱を除去することにより、バルク流れの燃焼をなくすることができる。

第3図は、第1図の触媒層9に設けた電極10a、10bに定電流を流し、経時的に電気抵抗と触媒層表面温度を測定した結果を示す。図中、cは上述した高温側にメタンと空気を渡し、低温側に水を流した場合、dは低温側に水を流さない場合である。cの条件では電気抵抗はほぼ一定であるが、dの場合は電気抵抗は変動している。またcの条件では触媒層表面温度がほぼ一定であるのに対し、dの場合は電気抵抗の変動に関連し、触媒層表面温度も変動している。すなわち、dの場合には触媒層表面温度が低く、バルク流れと温度が等しいときは電気抵抗は大きく、一方、燃焼が始まり、触媒層表面温度が高くなるにつれて電気抵抗は小さくなり、触媒層表面温度が1100℃近傍になると、電気抵抗は最小値を示し、触媒層表面温度は急激に低下することが分かる。この場合、触媒層表面の燃焼の吹き消えが起こっている。その後、電気抵抗は上昇し、また触媒層温度が上昇し、燃焼が始まる。このように電気抵抗と触媒層温度が関連しているのは、触媒成分である

パラジウムの酸化、還元との関係がある。パラジウム(Pd)は夜式のように酸素によって酸化され、酸化パラジウム(PdO)を生成する。



酸化パラジウムはメタン(CH₄)によって還元されパラジウムに戻る。



パラジウムと酸素の解離平衡により、温度が低いときには酸化パラジウムが生成し、メタンの燃焼が起こるが、温度が高くなっていくにつれて酸化パラジウムの生成が速くなり、高温になると酸素分圧が高くても酸化パラジウムは生成せず、パラジウムの触媒作用は失われる。パラジウムと酸化パラジウムでは電気抵抗が異なるため、その結果、第3図のように電気抵抗の変動が現われてくる。このパラジウムの酸化は、触媒層表面温度とともに、可燃分濃度および酸素濃度により異なってくるため、触媒層表面温度だけでは最適燃焼条件を知ることは困難であるが、電気抵抗を測定しながら、高温側ガス流量、可燃分濃度、酸素濃度

特開昭63-42181(4)

を調節し、さらに低温側流体の流量を調節すると、最適操作条件を選ぶことができる。また、吹き消え等の故障も事前に予知することができ、安全対策を講じることができる。なお、低温流体の流量を減えることにより、条件の触媒層表面温度をさらに上昇させたり、下げることでも、これは電気抵抗を測定しながら安全に行なうことができる。

本発明の実施例では、触媒層としてアルミナ（表面積増大剤）に触媒成分としてパラジウムを含むさせたものを示したが、触媒成分としてはこれに限定するものでなく、コバルト、白金等を含む元素周期表の第Ⅷ族、クロム、モリブデンを含む第Ⅵ族、レニウムを含む第Ⅴ族、銅、銀を含む第Ⅰ族、ストロンチウム、バリウムを含む第Ⅱ族、ランタンを含むランタン系元素を1成分あるいは1成分以上組合わせたものでもよい。またこれら成分を担体母体上に着せしめたものでもよい。

また、実施例では可燃分としてメタンについて

示したが、水素、一酸化炭素、プロパン等の常温でガス状の可燃分あるいはガソリン、灯油のごとき常温で液状の可燃分でもよい。低温流体は水に限らず、空気等のガス、フロン、触媒体油等の無機および有機液体でもよい。

(発明の効果)

本発明によれば、熱発電ユニットの高温側表面に設けた触媒層表面で可燃分が燃焼することにより、表面温度が高くなるため、高温側の流体の温度を上げることなく、熱発電ユニットの高温側表面温度を高くすることができ、その結果、投入熱量に対し発電効率を高くすることができる。

また触媒層の2点間電圧で触媒層の層性を測定しながら、流量、入口温度、可燃分濃度、燃焼速度を制御することにより、最適な操作条件を選択するとともに、触媒層表面の吹き消え等を予知し、事前に安全に対策を講じることができる。

4. 図面の簡単な説明

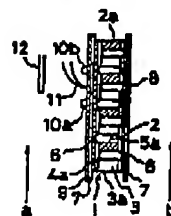
第1図は、本発明による熱発電装置の実施例を示す断面図、第2図は、本発明の実施例に

る高温側温度分布を示す説明図、第3図は、本発明の実施例における電気抵抗の変動を示す説明図、第4図は、従来の熱発電モジュールの断面図、第5図は、従来の熱発電装置の断面図、第6図は、従来の熱発電装置を用いた温度分布の説明図である。

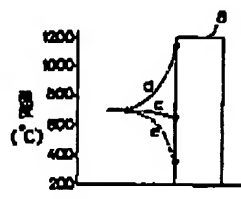
1…熱発電モジュール、2…p型半導体素子、3…n型半導体素子、4…高温側金属板、5…低温側金属板、6…絶縁層、7…熱伝導体、8…熱発電ユニット、9…触媒層、10a、10b…電極、11…熱電対、12…熱電対、a…高温流体、b…低温流体。

代理人 弁理士 川 北 民 雄

第1図



第2図



- | | |
|------------|-------------|
| 1 熱発電モジュール | 8 熱発電ユニット |
| 2 p型半導体素子 | 9 触媒層 |
| 3 n型半導体素子 | 10a, 10b 電極 |
| 4 高温側金属板 | 11 熱電対 |
| 5 低温側金属板 | 12 熱電対 |
| 6 絶縁層 | a 高温流体 |
| 7 熱伝導体 | b 低温流体 |

特開昭63-42181 (5)

